

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-300180

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.CI.

B01D 69/02
B01D 67/00
B01D 71/26
B01D 71/32
C08J 9/00
C08J 9/00
H01M 2/16
// H01M 10/40

(21)Application number : 10-320291

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 11.11.1998

(72)Inventor : MIKI YASUAKI
AYA TETSUYA

(30)Priority

Priority number : 10 38305 Priority date : 20.02.1998 Priority country : JP

(54) POROUS RESIN MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous resin membrane of which affinity for org. solvent is improved while maintaining the air permeability and which is useful as a separator for a battery, especially for a lithium secondary battery.

SOLUTION: This porous resin membrane has 5–200 μ m thickness, 20–80% porosity and 10–1,000 sec/100 cc air permeability by a Gurley permeability tester. The contact angle θ_1 of the droplet of the liq. mixture of thylene carbonate and diethyl carbonate in 1:1 volume ration is $\leq 30^\circ$ C immediately after being dripped, and the contact angle θ_1 and the contact angle θ_2 of the droplet one minute after being dripped are limited to conform to $\theta_2/\theta_1 \leq 0.85$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-300180

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶
B 0 1 D 69/02
67/00 5 0 0
71/26
71/32
C 0 8 J 9/00 CES

識別記号
F I
B 0 1 D 69/02
67/00 5 0 0
71/26
71/32
C 0 8 J 9/00 CES Z
審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 5 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平10-320291
(22)出願日 平成10年(1998)11月11日
(31)優先権主張番号 特願平10-38305
(32)優先日 平10(1998)2月20日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 三木 康彰
茨城県稻敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者 梶 哲也
茨城県稻敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 多孔質樹脂膜

(57)【要約】

【課題】 透気性を維持したまま、有機溶媒に対する親和性が向上し、電池用パレーターとして、特にリチウム二次電池用セパレーターとして有用な多孔質樹脂膜を提供する。

【解決手段】 (a) 厚み5μm以上200μm以下、
(b) 空孔率が20%以上80%以下、(c) ガーレ式
透気度が10秒/100cc以上1000秒/100cc
以下、(d) 炭酸エチレンと炭酸ジエチルの1:1
(容積比) 混合液の液滴の滴下直後の接触角θ₁が30
度以下、であることを特徴とする多孔質樹脂膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、(b) 空孔率が 20% 以上 80% 以下、(c) ガーレ式透気度が $1\text{ 秒}/100\text{ c c}$ 以上 $1000\text{ 秒}/100\text{ c c}$ 以下、(d) 炭酸エチレンと炭酸ジエチルの $1:1$ (容積比) 混合液の液滴の滴下直後の接触角 θ_1 が 30 度以下、であることを特徴とする多孔質樹脂膜。

【請求項2】 炭酸エチレンと炭酸ジエチルの $1:1$ (容積比) 混合液の液滴滴下直後の接触角 θ_1 及び液滴の滴下 1 分後の接触角 θ_2 の関係が $\theta_2/\theta_1 \leq 0.85$ であることを特徴とする請求項1の多孔質樹脂膜。

【請求項3】 多孔質樹脂をプラズマ処理してなることを特徴とする請求項1又は2の多孔質樹脂膜。

【請求項4】 (a) 厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、(b) 空孔率が 20% 以上 80% 以下、(c) ガーレ式透気度が $1\text{ 秒}/100\text{ c c}$ 以上 $1000\text{ 秒}/100\text{ c c}$ 以下である多孔質樹脂をプラズマ処理してなることを特徴とする請求項3の多孔質樹脂膜。

【請求項5】 プラズマ処理が、プラズマ処理槽内に、希ガス類、ハロゲンガス、窒素、酸素、水素、二酸化炭素から選ばれる1種または2種以上の気体を導入し、該雰囲気下 0.1 Pa 以上の圧力下での放電処理であることを特徴とする請求項3又は4の多孔質樹脂膜。

【請求項6】 プラズマ処理が、プラズマ処理槽内に希ガス類と有機化合物蒸気の混合物を導入し、該雰囲気下 0.1 Pa 以上の圧力下での放電処理であることを特徴とする請求項3又は4の多孔質樹脂膜。

【請求項7】 プラズマ処理が、プラズマ出力(W)を極板面積(S)で除した数値(W/S値)が $0.01\sim 2\text{ J/sec}\cdot\text{cm}^2$ で行われることを特徴とする請求項3~6のいずれかの多孔質樹脂膜。

【請求項8】 多孔質樹脂がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項1~7のいずれかの多孔質樹脂膜。

【請求項9】 多孔質樹脂がフッ素含有樹脂であることを特徴とする請求項1~7のいずれかの多孔質樹脂膜。

【請求項10】 請求項1~9のいずれかの多孔質樹脂膜からなることを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項11】 請求項10の電池用セパレーターを組み込んでなることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は気体透過性を有する多孔質樹脂膜に関する。詳しくは、有機溶媒、水に対する親和性を向上させた多孔質樹脂膜を提供するものである。具体的には、濾過膜、電池セパレーター、通気性を要する各種包装材料、医療材料、衣料材料等に適した多孔質樹脂膜を提供することができるが、特にリチウム二次電池用セパレーターに好適な多孔樹脂膜を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】多孔膜は濾過膜、電池セパレーター、包装・医療・衣料材料等の様々な工業分野で用いられている。特にリチウム二次電池用のセパレーターとして用いる場合には、正負極を直接接觸させないように絶縁(電極の絶縁)しつつ、電解液を保持しイオン透過性を有する特性が必要とされている。

【0003】現在、リチウム二次電池用のセパレーターとしてはポリオレフィンの多孔膜が多く使われている。このポリオレフィン多孔膜は化学的安定性に優れ電池内部での不要な化学反応を誘発しにくく、異常過熱時には多孔膜自身が融け、孔を閉塞させ電極間の絶縁を起こすため電池内部での異常反応抑止の役割も果たす等の利点を有している。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】上記のリチウム二次電池では、一般に、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等の有機溶媒と電解質からなる組み合わせの非水系電解液を用いるが、ポリオレフィン多孔膜等からなるセパレーターでは、必ずしもこれら電解液に対する濡れ性が良好なわけではなく、電解液の保液性に優れるものではない。このため、電池を組み立てる際セパレータに電解液を浸透させるのに時間を要したり、また、電池内の電解液の分布などが生じる原因になっている。さらに、セパレータ中に、電解質が充分保持されない場合は、電池容量、サイクル特性など電池性能そのものも充分なものが得られないといった問題がある。

【0005】他方、多孔膜を液体の濾過などに用いる場合も、液体に対する濡れ性が悪いと濾過速度が低くなり、効率が悪くなるという問題がある。そこで、本発明の目的は、以上の問題を解決した液体に対する濡れ性が良好な多孔膜、特にリチウム二次電池のセパレーターとしてその電解液に対する優れた耐久性や親和性を有し、且つ、高い電解液保液性能を有する多孔膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的のため銳意検討した結果、特定の処理条件で製造した多孔質膜によれば、電解液に対する優れた耐久性や親和性、また、高い電解液保液性能が発現しうることを見いだし、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、

(a) 厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、(b) 空孔率が 20% 以上 80% 以下、(c) ガーレ式透気度が $1\text{ 秒}/100\text{ c c}$ 以上 $1000\text{ 秒}/100\text{ c c}$ 以下、(d) 炭酸エチレンと炭酸ジエチルの $1:1$ (容積比) 混合液の液滴の滴下直後の接触角 θ_1 が 30 度以下、であることを特徴とする多孔質樹脂膜に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明について更に詳しく説明する。本発明の多孔質膜は、前記で規定する物性を有

するものであればその製造方法は特に限定されるものではないが、(a) 厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、(b) 空孔率が 20% 以上 80% 以下、好ましくは 40% 以上 60% 以下、及び(c) ガーレ式透気度が $10\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以上 $1000\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以下、好ましくは $50\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以上 $900\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以下であるような物性の多孔質樹脂基材に特定の表面処理等を行う方法が実際的である。そして、表面処理の方法としては、特定のプラズマ処理する方法が、多孔性樹脂基材の孔内部まで処理することが可能であり、液の保持性をより効率よく高めることができる点で特に好ましい。

【0008】本発明に用いることができる上記の多孔質樹脂基材の材質は特に制限はないが、素材の耐久性などから、ポリオレフィン樹脂、あるいは、フッ素系樹脂が好ましく用いられる。その中では、特に、超高分子量ポリエチレン多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜、ポリエチレンやポリプロピレンからなる不織布などが用いられる。最も好ましくは、より低い温度で熱閉塞性を発現する超高分子量ポリエチレン多孔質膜が用いられる。

【0009】このような多孔質樹脂基材は公知の方法で製造することができる。例えば、超高分子量ポリエチレン多孔質膜の場合、常温で固体又は液体で、溶融成形条件下で液状である膨潤剤を、超高分子量ポリエチレンに溶融混練し、該組成物を押し出し成形などの成形方法により製膜し、膨潤剤を抽出し、必要に応じて、抽出の前もしくは後に延伸を行うことにより得られる。

【0010】以上のような多孔質樹脂基材より本発明の多孔質膜を得る方法として好ましい前記プラズマ処理は、基材の片面あるいは両面に施され、そのどちらの場合も、もとより存在する基材の孔を閉塞させることなく実施することが必要である。基材に対しプラズマ処理を施す際に用いるプラズマソースとしては、ラジオ波電源、マイクロ波電源、直流電源等が挙げられる。このなかでは、ラジオ波電源が好ましい。また、プラズマ処理は、通常、適当なチャンバー内で行われ、その内圧は通常 0.1 Pa (約 1 mm Torr)～大気圧、好ましくは 2 Pa (約 20 mm Torr)～ 400 Pa (約 3 Torr)、特に好ましくは 3 Pa (約 30 mm Torr)～ 100 Pa (約 750 mm Torr)の範囲の圧力下で放電を行い、プラズマを発生させ、そのプラズマ雰囲気下で基材の処理を行う。チャンバー内には、希ガス類(ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン)、窒素、酸素、二酸化炭素、水素、あるいは、炭化水素、含酸素有機化合物、含窒素有機化合物等の有機化合物の蒸気などから選ばれる気体を1種以上を、好ましくは希ガス、あるいは、希ガス類と有機化合物蒸気の混合物を導入し、必要に応じて真空ポンプにて減圧を行い、適当な圧力を調整する。

【0011】チャンバー内で放電を行いプラズマ処理を行う際の気体の導入量や種類、有機化合物の特性、チャンバー圧力、プラズマ出力などの処理条件を制御することにより基材表面の官能基生成や基材表面及び、または孔内部の表面エネルギー制御が可能となる。プラズマ処理の好ましい条件としては、プラズマ出力 $W(\text{J/sec})$ を極板面積 $S(\text{cm}^2)$ で除した数値 W/S 値が $0.01\sim 2\text{ J/sec}\cdot\text{cm}^2$ 、特に $0.02\sim 0.6\text{ J/sec}\cdot\text{cm}^2$ である。

【0012】以上のように特定のプラズマ処理等を施して得られる本発明の多孔質樹脂膜は、厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、空孔率が 20% 以上 80% 以下、好ましくは 40% 以上 60% 以下である。また、膜のガーレ式透気度は、 $10\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以上 $1500\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以下、好ましくは $50\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以上 $900\text{ 秒}/100\text{ c.c.}$ 以下である。以上の膜の厚み、空孔率は及びガーレ式透気度は、原料の多孔質樹脂基材の場合と同じ範囲にあることが好ましく、かかる範囲をはずれると、電池用セパレーターとしての利用が難しくなるので好ましくない。

【0013】また、本発明の多孔質樹脂膜において、原料の多孔質基材と物性的に大きく異なる点は、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの $1:1$ (容積比)混合液に対する液滴の滴下直後の接触角 θ_1 が 30° 以下であり、電解液との親和性の観点から好ましくは 25° 以下となる点にある。更に、電解液の浸透性の観点からは、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの $1:1$ (容積比)混合液に対する液滴の滴下直後の接触角 θ_1 及び液滴の滴下1分後の接触角 θ_2 の関係が $\theta_2/\theta_1 \leq 0.85$ であることがより好ましく、更に θ_2 の絶対値としては 20° 以下であることが最も好ましい。なお、上記の接触角 θ_1 、 θ_2 とは、試料膜表面上に炭酸エチレンと炭酸ジエチルの $1:1$ (容積比)混合液の液滴を形成し、液滴表面と試料膜表面とが交わる点を通る液滴に対する接線を引き、その接線と試料膜表面とが形成する角で、液滴を含む方の角度をその試料膜の該混合液に対する接触角とし、液滴を滴下した直後の値(θ_1)と滴下後1分経過した後の値(θ_2)を示すものである。

【0014】以上の本発明の多孔質膜をセパレーターとして用いたリチウム二次電池では、例えば、負極としてリチウム金属、リチウムとアルミニウム等との合金、あるいはリチウムイオンを吸収、放出できるようにした炭素電極などが用いられ、正極としては二酸化マンガン等の公知の電極が用いられる。電池の形状としては、例えば、本発明の複合多孔質膜を正極と負極との間に巻き込んだもの、あるいは各電極を袋状にした複合多孔質膜に包みこんだもの等を電解液と共にケースに収納して密閉された電池が例示できる。電解液としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート

(DMC)などの非プロトン性極性溶媒にLiPF₆などの電解質を溶かした非水溶液が用いられる。

【0015】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、各測定は次の方法によった。

(1) 透気度

JIS P 8117に従って測定した。測定機材は、東洋精機社製B型ガーレ式デンソーメータ（商品名）を用いた。

(2) 空孔率

膜の体積と重量および材料の密度から、膜内部のに占める空孔部分（材料のない空間）の体積を百分率で表した。

(3) 接触角

試料樹脂膜上に炭酸エチレンと炭酸ジエチルの1:1（容積比）混合液の液滴を形成し、液滴表面と試料膜が交わる点を通る液滴に対する接線を引きその接線と膜表面とが形成する角で液滴を含む方の角度をその試料の上記混合液に対する接触角とした。液滴を滴下した直後の値（θ₁）と滴下後1分経過した後の値（θ₂）を測定した。

比較例1

粘度平均分子量が230万であるポリエチレン20重量%に対してステアリルアルコール80重量%をパウダープレンドした後、170℃のオーブン中に30分間放置し、ポリエチレンをアルコールで湿潤させた。この際混合物100重量部に対して0.5重量部のフェノール系安定剤を添加した。この混合物を温度170℃、回転数100 rpmの条件で10分間混練りした。樹脂温は185℃で一定、トルクも一定であり混合物は溶融状態で透明であり均一であった。

【0016】該均一混合物が冷却固化する前に170℃の温度でプレス成形し0.5mmのプレスシートを得た。該シートを、二軸延伸機を用い120℃の温度で200%/secで縦横同時に、4×4倍の延伸を行った。延伸後のシートを60℃のイソプロパノール中に5分間浸漬しステアリルアルコールを抽出した。このシートは多孔化のため白色を示した。この最終的に得られた多孔質樹脂膜の物性を表-1に示す。

比較例2

粘度平均分子量が230万である超高分子量ポリエチレン18重量%に対してステアリルアルコール82重量部とフェノール系添加物0.5重量部をパウダープレンドした後、水冷ジャケットで供給部を冷却した50mmφ押出機に供給し、この先端に更に40mmφ押出機を付設して210℃で溶融混合し、均一な溶融体にした。

【0017】該均一混合物を幅550mm、ダイクリアランス0.3mmのTダイより押し出し、更にドラフト

率1.8で引き取ることにより厚さ0.15mmのシートを得た。このシートからステアリルアルコールを60℃のイソプロパノールで抽出除去して多孔性シートを得た。該シートを、ロール延伸機を用い100℃で縦方向に3.0倍延伸し、続いてテンター延伸機を用い130℃で横方向に5.5倍延伸を行った。得られたフィルムの性質を表-1に示す。

実施例1

直径15cmの円形の平行平板型電極を内部にもつチャンバー内に上述の比較例1の方法で得た超高分子量ポリエチレン多孔質膜を置き、チャンバーを充分排気した後毎分5ccの割合でアルゴンガスを導入しながらチャンバーを約20Paに保った。13.56MHzのラジオ波電源により放電を開始し、40Wの出力で1分間処理を行った。このときのW/S値は0.22(J/sec·cm²)である。得られた多孔質樹脂膜の物性を表-1に示す。

実施例2

実施例1においてアルゴンの代わりにヘリウムを用いた以外は同様にして多孔質樹脂膜を得た。得られた多孔質樹脂膜の物性を表-1に示す。

実施例3

実施例1においてアルゴンの代わりに窒素を用いた以外は同様にして多孔質樹脂膜を得た。得られた多孔質樹脂膜の物性を表-1に示す。

実施例4

直径15cmの円形の平行平板型電極を内部にもつチャンバー内に上述の比較例1の方法で得た超高分子量ポリエチレン多孔膜を置き、チャンバーを充分排気した後アルゴンガスを毎分5cc、炭酸ジメチルの蒸気を毎分5cc導入しながらチャンバー圧を約20Paに保った。13.56MHzのラジオ波電源により放電を開始し、40Wの出力で1分間処理を行った。得られた多孔質樹脂膜の物性を表-1に示す。

実施例5

平行平板型電極を内部にもつチャンバー内に上述した方法で得た超高分子量ポリエチレン多孔膜を置き、チャンバーを充分排気した後アルゴンガスを導入してチャンバー圧を約20Paに保った。13.56MHzのラジオ波電源により放電を開始し、80Wの出力で1分間処理を行った。このときのW/S値は0.45(J/sec·cm²)である。得られた多孔質樹脂膜の物性を表-1に示す。

実施例6

比較例2で得た多孔性フィルムを幅30cm、長さ25cmの並行平板電極を内部に持つチャンバー内に入れチャンバーを充分に排気した後、アルゴンガスと酸素ガスをそれぞれ毎分10ccおよび30ccの割合で導入しながらチャンバー内を約4.0Paに保った。13.56MHzのラジオ波電源により10Wの出力で放電を開始

して該多孔性フィルムを並行平板電極間を連続的に通過させ、処理を行った。フィルムが電極間を通過するのに要した時間は30秒であり、W/S値は0.013 (J/sec·cm²) であった。得られた多孔質膜の物性を表-1に示す。

【0018】以上のことから、特定のプラズマ処理を行った実施例1～6の多孔質膜は、プラズマ処理を行わなかった比較例1及び2の多孔質樹脂膜に対して、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの1:1(容量比)混合液に対する接触角が低下しており、さらに、実施例1～6の多孔質樹脂膜では、比較例の多孔質膜よりも、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの1:1(容量比)混合液が浸透しやすいことがわかる。

【0019】

【表1】

表-1

	使用気体	厚み (μm)	空孔率 (%)	透気度 秒/100cc	接触角度	
					θ1	θ2
比較例1	—	25.8	44.0	771	35.8	32.7
比較例2	—	13.0	68.7	14	36.0	33.1
実施例1	アルゴン	25.9	44.2	845	18.5	14.5
実施例2	ヘリウム	25.8	44.8	658	19.2	15.6
実施例3	窒素	25.9	43.6	724	20.8	16.6
実施例4	Ar/炭酸ジエチル	25.8	44.1	820	21.3	15.5
実施例5	アルゴン	25.9	44.0	783	19.8	16.8
実施例6	Ar/酸素	12.9	68.1	14	19.7	15.3

θ1：滴下直後の接触角。

【0020】θ2：滴下1分後の接触角。

Ar：アルゴン、

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、透気性を維持したまま、有機溶媒に対する親和性が向上し、電池用パレーターとして、特にリチウム二次電池用セパレーターとして有用な多孔質樹脂膜が提供される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

C08J 9/00

H01M 2/16

// H01M 10/40

識別記号

C E W

F I

C08J 9/00

H01M 2/16

10/40

C E W Z

P

Z